

②

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-078374

(43)Date of publication of application : 01.07.1977

(51)Int.Cl.

H01L 21/31

(21)Application number : 50-155278

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 25.12.1975

(72)Inventor : SHOJI SATORU

(54) PRODUCTION OF OXIDE INSULATED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize the simplification of production process without radiating light and without using a silicon nitride film for a masking material and to obtain a thick oxide insulating film of more than 1 μ m, at the time of making an N type silicon porous.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Unexamined Patent Publication
No. 52-78374/1977 (Tokukaisho 52-78374)

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

According to the method of manufacturing an oxidized insulation film of the invention, first, a porous layer is formed by anodic reaction using a photosensitive resin as a mask and a mixture liquid of HCl (wt. 39%) and HF (wt. 48%) as an anodic reaction solution. In this case, if the anodic reaction ammeter is set to 0.3 mA/cm², the formed porous layer is crystallographically a single crystal. The pore density is not so high as to take amorphous form. After that, the porous layer is doped with a diffusive impurity which has the same polarity as the substrate at low temperature and for a short period of time (e.g., 900 °C, 30 min.). The diffusion coefficient in the porous layer is as high as 300 times or more. Therefore, the impurity readily diffuses into the porous layer. Regions of higher concentration than in the substrate extend beyond the porous material region. After that, anodic reaction is

carried out in HF (wt. 48%) in the absence of external voltage application. When the pore-remaking process reaches the high concentration regions, the anodic reaction current falls sharply as shown in Figure 5. If the anodic reaction is stopped at this time t_1 , a quasi-amorphous porous layer with high pore density is formed all the way to high concentration diffusion regions. After that, the oxidized insulation film is formed by short-time, low-temperature thermal oxidation, e.g., in saturated water vapor of 900 °C for about 10 min.

First, as shown in Figure 6, a part of an n-type semiconductor substrate 1 on which an oxidized isolation film will be formed is removed in advance by photoetching. Anodic reaction is carried out in a mixture liquid of 700 cc of HCl (wt. 39%) and 10 cc of HF (wt. 48%), in order to form a porous layer 7. In the figure, 5 indicates a 1000 to 2000 Å oxidized film. 6 is a photosensitive resin. After that, as shown in Figure 7, a high concentration n-type diffusion region 8 is formed by diffusing an n-type diffusive impurity, e.g., phosphor, so that the surface concentration can be at least one order of magnitude greater than the concentration in the substrate. For example, the region 8 is formed by diffusion of POCl_2 at 950 °C for 20 min. After

that, anodic reaction is carried out in HF (wt. 49%) in the absence of external voltage application to transform the porous region 8 into a quasi-amorphous porous layer 8' with high pore density. After that, as shown in Figure 9, an oxidized insulation film is formed by short-time, low-temperature thermal oxidation, e.g., in saturated water vapor of 900 °C for about 10 min.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52—78374

⑥Int. Cl.
H 01 L 21/31

識別記号

⑦日本分類
99(5) C 23

庁内整理番号
7216—57

④公開 昭和52年(1977)7月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④酸化絶縁層の製造方法

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

①特 願 昭50—155278

①出 願 人 日本電気株式会社

②出 願 昭50(1975)12月25日

東京都港区芝五丁目33番1号

⑦発 明 者 小路哲

⑦代 理 人 弁理士 内原晋

明 細 書

1. 発明の名称

酸化絶縁層の製造方法

2. 特許請求の範囲

一導電型の半導体基板に陽極反応法により、陽極反応時には外部電圧を印加し、選択的に結晶学上は、完全に単結晶構造の酸素孔密度を有する多孔質層を形成し、当基板と同導電型の拡散不純物を当多孔質層に選択的に拡散し、陽極反応時に、外部電圧を印加する事、無く、陽極反応を生ぜしめる事により、少くとも、当多孔質層を含む当拡散領域に、再び多孔質化処理を施し、当多孔質領域を酸化熱処理により酸化絶縁層となす酸化絶縁層の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、酸化絶縁層の製造方法に関し、しかも、低温の酸化熱処理による厚い(1

μm以上)酸化絶縁層の製造方法に関する。

従来厚い酸化絶縁層を形成する手段として、選択酸化技術多孔質シリコン形成技術の2つが一般的に知られていた。そして、選択酸化技術による場合は、先ず、第1図にその断面図を示す如く、例えば1なるN型半導体基板上に、その酸化マスクとして、2なるシリコン窒化膜を形成し、その後、第2図の3に示す如く、酸化絶縁層を高温、長時間の酸化性雰囲気中での熱処理により形成していた。しかしながら、当技術による場合は、約2μmの膜厚を有する酸化絶縁層を形成する為には、1100℃、9時間の飽和水蒸気中での熱処理を必要とした。従つて、この高温、長時間の酸化熱処理により、結晶欠陥が誘起されていた。この結晶欠陥は、後続の工程において、半導体基板に形成される素子の電気的特性を著るしく劣化せしめていた。

斯様に、選択酸化技術は、当技術により形成される酸化膜厚は、たかだか2μm程度である事、しかも、高温の酸化熱処理時に多くの結晶欠陥が

誘起される事等の欠点を有していた。

又、多孔質シリコン形成技術による場合は、先ず、第3図に示す如く、1なるN型基板の上に、多孔質シリコン形成のためのマスク2なるシリコン窒化膜を設け、弗酸（wt. 48%）溶液中における陽極反応により、4なる多孔質層を形成し、その後、第4図の4'に示す如く、酸化熱処理により、4なる多孔質領域を酸化絶縁層となす。この場合、酸化熱処理温度は、900℃位の低温である。しかしながら、第1図の4なる多孔質層形成時に、光を照射し、ホールを誘起する必要があるとか、陽極反応電流のウエハー内における不均一性に起因して、形成される多孔質層厚さ、従つて、酸化絶縁層厚さにバラツキを生じていた。

本発明に係る酸化絶縁層の製造方法は、従来技術の諸欠点を除去した製造方法を提供するものである。

本発明に係る酸化絶縁層の製造方法によれば、先ず、光感性樹脂をマスクとして、HCl（wt. 39%）とHF（wt. 48%）との混合溶液を陽極反応溶

液として、使用し、陽極反応法により、多孔質層を形成する。この場合、陽極反応電流を例えば0.3 mA/cm²に設定すると、形成される多孔質層は、結晶学的には、単結晶の構造を有し、アモルファス状態になる程、孔密度は大でない。しかる後、この多孔質層に、基板と同濃度の拡散不純物を低濃、しかも短時間（例えば900℃30分間）熱すと、多孔質層中における、不純物拡散係数は、300倍以上と大である為に、容易に、多孔質領域中には、不純物が満され、基板と比較して、高濃度の領域が、多孔質領域外迄、伸びるしかる後、HF（wt. 48%）中にて、外部電圧を印加する事なく、陽極反応を加せば、高濃度領域迄、多孔質化処理が進行した時点で第5図に示す如く、陽極反応電流が急激に低下する。この瞬間1、後に、陽極反応を打ち切ると、アモルファス状態に近い、孔密度の大なる多孔質層が、高濃度拡散領域迄、形成される事となる。その後、900℃、10分間、窒素と水蒸気中、同程度の低温、短時間の酸化熱処理により、酸化絶縁層は、形成される事となる。

斯様な、本発明に係る酸化絶縁層の製造方法によれば低温の酸化熱処理により、厚い酸化絶縁層が得られる事となる。そして、従来の多孔質シリコン製造技術による場合と比較して、N型シリコンを多孔質化する場合、光を照射する必要が無い事、選択的に多孔質層を形成する場合、そのマスクとして、シリコン窒化膜を必要とせず、光感性樹脂で可能である為に、製造工程が簡略化される事となる。

以上、本発明に係る酸化絶縁層の製造方法の一例施例について説明する。

先ず、第6図に示す如く、1なるN型半導体基板の酸化絶縁層形成部分上の酸化膜を予めホト・エッチング法により、エッチング除去し、HCl（wt. 39%）700 cc、HF（wt. 48%）10 ccの混合溶液中にて、陽極反応を生ぜせしめる事により、7なる多孔質層を形成する。尚、5は1000～2000 Åの酸化膜、6は光感性樹脂を示す。その後、第7に示す如く、8なる高濃度N型拡散領域をN型拡散不純物例えば、リンをその表面濃度が、基板

濃度と比較して、少なくとも、1桁以上大となる様に拡散する事により形成する。例えば、950℃POCl₃20分間拡散する事により8なる領域を形成する。その後、HF（wt. 48%）中にて、外部電圧を印加する事無く、陽極反応を生ぜせしめると、8なる多孔質化領域は、8なる孔密度の大なるアモルファス状態に近い、多孔質層が形成される事となる。そして、その後、第9図の9に示す如く、低温、短時間の酸化熱処理例えば、900℃10分間程度の窒素と水蒸気中における処理により、酸化絶縁層を形成する。

以上、本発明は、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、適宜の変更を加えて、実施する事ができるものとする。

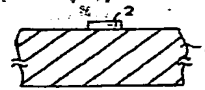
図面の簡単な説明

第1～2図は、従来の選択酸化技術の一実施例、第3～4図は、従来の多孔質シリコン製造技術の一実施例を示す。第5図は、外部電圧を印加する事なく、陽極反応電流を生ぜしめた場合の陽極反

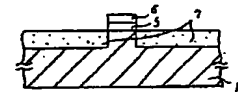
応電流と時間との関係を示す。そして、第6～9図は、本発明に係る酸化絶縁層の製造方法の一実施例の各製造工程における素子の断面図を示す。記号の簡単な説明

1…N型半導体基板、2…シリコン酸化膜、3…酸化絶縁層、4…多孔質層、4'…酸化絶縁層、5…酸化膜、6…光感受性樹脂、7…多孔質層、8…N型高濃度拡散領域、9…酸化絶縁層。

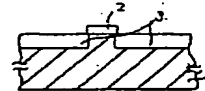
代理人 弁理士 内原 首



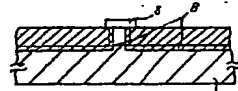
第1図



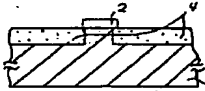
第6図



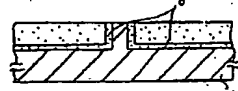
第2図



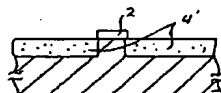
第7図



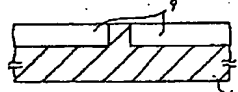
第3図



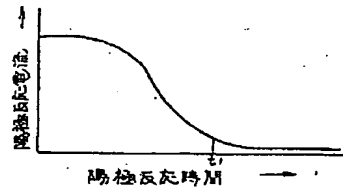
第8図



第4図



第9図



第5図

THIS PAGE BLANK (USPTO)